Münster i/W. 1934. No 58 Phil. Diss.

Physik

Über Ionenstrahlen

Inaugural - Dissertation zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms - Universität zu Münster in Westfalen

vorgelegt von

Carlheinz Walz

aus Epe i. Westf.

1934

Druck: Heinrich Buschmann, Münster i. Westf., Drubbel 17 - 18

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juli 1933

Dekan: Herr Prof. Dr. Eitel

Referent: Herr Prof. Dr. G. C. Schmidt

Gedruckt mit Genehmigung der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westf. Wilhelms-Universität zu Münster i.W.

In Dankbarkeit meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555426_0226

Über Ionenstrahlen

von Carlheinz Walz.

A. Einleitung.

Durch die Arbeiten von G. C. Schmidt und seiner Schüler sind die Vorgänge, welche sich bei der Emission der erhitzten Salze abspielen, weitgehend geklärt worden. Es wird bei verhältnismäßig niederer Temperatur das Ion ausgesandt, welches bei der Elektrolyse die größere Beweglichkei hat, also in den meisten Fällen das positive Metallion. Bei Erhöhung der Temperatur nimmt die Emission stark zu, wahrscheinlich nach einer Exponentialfunktion. Oberhalb einer bestimmten Temperatur wird auch das andere Ion anfangs in geringen, später bei Erhöhung der Temperatur in immer steigendem Maße ausgesandt. Nach der Deutung von G. C. Schmidt bilden die Salze in festem Zustand, ähnlich wie die Cadmium-Salze in gelöstem Zustande, Komplexe und zerfallen dabei durch Dissoziation meist in das leicht bewegliche Metallion und das komplexe, wegen seiner Größe schwer bewegliche und daher auch schwer emittierbare Anion, z. B. bei dem Cadmiumjobid in Cd^+ und $(Cd_{n-1}J_{2n})^-$. Bei höheren Temperaturen zersetzen sich diese negativen Komplexe in Ionen von kleinerem Maße, die infolge ihrer hierdurch bedingten größeren Beweglichkeit jetzt ebenfalls emittiert werden können.

Die Emissionskurven bei konstanter Temperatur ändern sich mit der Zeit. Man beobachtet vielfach ein Steigen und darauf nach Ueberschreitung des Maximums eine Abnahme. Das Steigen tritt nur dann auf, wenn die Salze verunreinigt sind. Oder chemische Prozesse sich abspielen.

Das Fallen rührt, wie Birkenberg [1]) bewiesen hat, von einem irreversiblen Prozeß her. Die Salze enthalten stets Verunreinigungen, besonders häufig Wasserdampf, die Lockerstellen bilden. An diesen wird das Ion besonders leicht emittiert. Beim Erhitzen wird das Wassermolekül ausgetrieben, die Zahl der Lockerstellen nimmt ab und damit die Emission. Dieser Vorgang entspricht dem irreversiblen Prozeß. Der darüber sich lagernde reversible Vorgang steht in Zusammenhang mit der

[1]) Birkenberg, O. Ann. d. Phys. 1, 164, (1929).

thermischen Gitterauflockerung, die bei Temperaturerniedrigung wieder zurückgeht.

Die Ströme bei niedrigen Temperaturen sind im allgemeinen von der Größenordnung 10^{-14} — 10^{-15} Ampere. Für viele Zwecke ist es aber wünschenswert, starke Ströme zu haben, z. B., um die Natur der Ionen mit dem Massenspektrograph zu untersuchen. Es ist zu diesem Zweck bisher nur die Methode angewandt worden: Steigerung der Emission durch Temperaturerhöhung. Aber dieser Weg hat den Nachteil, daß die Ströme sehr wenig homogen sind, da sowohl positive als auch negative Ionen ausgesandt werden, ferner gehen gleichzeitig chemische Umlagerungen in den Salzen vor sich. Man hat es dann nicht mehr mit dem einfachen Vorgang der Emission e i n e s Ion aus dem Salz zu tun. Bei noch höheren Temperaturen werden sogar Elektronen ausgesandt. In allen diesen Fällen ändern sich die Kurven stark mit der Zeit. Sie steigen im allgemeinen anfangs, was, wie bereits erwähnt, ein Zeichen für Verunreinigungen bzw. chemische Prozesse ist, um nachher zu fallen.

Einen weiteren Weg haben Kahra, [2]) Murawkim [3]) und Bölling [4]) eingeschlagen, indem sie Salze untersuchten, bei denen das komplexe Ion über längere Temperaturbereiche stabil blieb. Es ist dies bei den Gläsern der Fall. Diese sind aber wenig homogen und senden daher, wie M u r a w k i m bewies, gleichzeitig sehr verschiedene Ionen aus. Um genügend hohe Stromstärken zu bekommen, müssen auch hier die Temperaturen stark gesteigert werden (1000—1600°). Jetzt treten aber die Komplikationen auf, die vorher beschrieben worden sind. Gläser von der Zusammensetzung $Na_2O + B_2O_3$ hat Bölling [5]) untersucht. Sie verhalten sich im allgemeinen wie die gewöhnlichen Gläser. Sie senden zwar bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (etwas über 100° C.) bereits Ionen aus, aber die Stromstärken sind auch hier nur sehr klein.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit, welche den wesentlichen Inhalt meiner von der philos. und naturw. Fakultät der Universität Münster angenommenen Dissertation enthält, war, solche Versuchsbedingungen zu finden, daß e i n Ion in solchen Mengen emittiert wird, daß die Strahlung im Massenspektrograph untersucht werden kann. Die Stromstärken müssen also von der Größenordnung 10^{-7} Amp. sein. Es ergeben sich hier zwei Wege:

Steigerung der Emission durch Verstärkung
1. der irreversiblen und
2. der reversiblen Prozesse.

Ich habe beide Wege beschritten.

[2]) Kahra, Johann Ann. d. Phys. 1, 135, (1929).
[3]) Murawkim, H Ann. d. Phys. 8, 203, (1931).
[4]) Bölling, H, Phys. Zeitschrift 16, 627, (1932).
[5]) Bölling, H. Phys. Zeitschrift 16, 626, (1932).

B. Die Apparatur.

Der Apparat war dem von Bölling[6]) nachgebildet, ich verweise daher auf dessen Beschreibung. Immerhin halte ich es für nötig, kurz auf das Grundlegende einzugehen, das doch allen Versuchen gemein ist. Die Substanz wurde in der Zelle erhitzt, sei es auf einem Draht oder auf einer Platte. Durch eine angelegte Beschleunigungsspannung wurden die Ionen aus der Substanz herausgetrieben und gelangten an eine Elektrode, die mit einem Dolezalek'schen Elektrometer verbunden war. Die Stromstärke wurde aus der Kapazität des Systems in bekannter Weise berechnet. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement aus Platin und Platin-Rhodium gemessen. Die Eichung geschah durch den Vergleich mit einem Thermometer. Die Temperatur wurde vor und nach jedem Versuch gemessen. Der Heizstrom wurde, wenn es eben ging, einer Akkumulatorenbatterie entnommen, da der Strom des städtischen Lichtnetzes ziemlich starken und häufigen Schwankungen unterworfen ist. Durch Regulierung von Widerständen konnte aber auch in diesem Fall eine befriedigende Konstanz erzielt werden. Der Druck in der Zelle betrug immer annähernd 1 mm. Lediglich bei den Versuchen mit Kathodenstrahlen war niedrigerer Druck nötig (0,01 mm). Die Beschleunigungsspannung wurde auf 90 Volt konstant gehalten. Die Konstanz des Druckes und der Beschleunigungsspannung war innerhalb einer Versuchsreihe unbedingt nötig, da die Emission von beiden Faktoren abhängig ist. Die Meßinstrumente, Batterien, Widerstände usw. waren gegen elektrostatische Einflüsse gut geschützt. Ebenso war für hinreichende Isolation gesorgt.

C. Die Versuche.

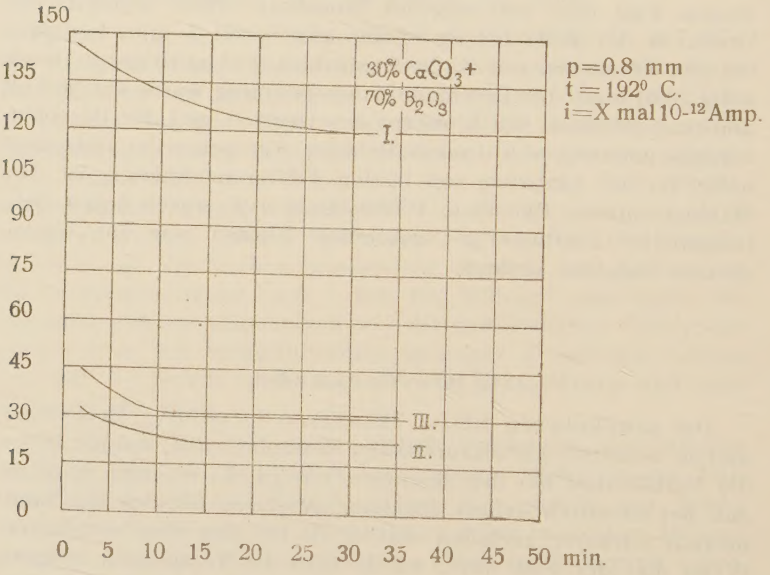
Die gewöhnlichen Gläser dissozieren in positive Metallionen und in negative, kieselsäurehaltige Komplexionen. Analog liegen die Verhältnisse bei den Borsäure-Gläsern. Es erschien möglich, daß bei chemisch anders zusammengesetzten Gläsern das Komplexion schwerer zerfallen würde, als bei den eben erwähnten. Wenn dies der Fall wäre, würde man die Temperatur steigern und so eine stärkere Emission des einen Ion erzielen können. Daraufhin habe ich Borsäure-Gläser mit anderen Metallionen — Bölling hat sich nur auf Natrium-Borsäure-Gläser beschränkt — und Phosphorsäure-Gläser untersucht. Es genügt, wenn ich eine Schmelze mit Calcium-Borsäure ausführlicher bespreche, da die Kurven analog den Borsäure-Natrium-Gläsern verlaufen. Die Gläser waren gezogen und auf einen Platindraht gebracht.

[6]) Bölling, H. Phys. Zeitschr. 16, 626, (1932)

Schmelze aus 30% Calciumcarbonat und 70% Borsäure. Die Untersuchung ergab mit der Zeit abfallende Kurven. Die Emission beginnt bei 125° und wird bei 235° unregelmäßig. Die Stromstärke ist wesentlich stärker als bei den entsprechenden Natriumsalzen, das bestätigt den dritten Schmidt'schen Satz von dem Parallelismus der Emission und der Beweglichkeit. Auch Murawkim findet, daß die Emissionsfähigkeit der Calcium-Salze stärker ist, als die der Natriumsalze.

Geht man nach einiger Zeit mit der Temperatur wieder herunter bis zu einem Punkt, bei dem man schon eine Messung vorgenommen hatte, so ist die Emission kleiner als vorher, es ist also eine Verarmung an Ionen eingetreten. Die Schmelze erholt sich aber wieder, wenn man sie über Nacht im Vakuum stehen läßt. Diese Vergleichsmessung habe ich bei 192° durchgeführt (vergleiche Tabelle 1—3 und die Figur 1).

Figur 1.



Die erste Emissionskurve wurde bei 128° aufgenommen, dann steigerte man allmählich die Temperatur und nahm bei 153, 175, 192 und 223 Grad C. Emissionskurven auf. Dann wurde nochmals bei 192° C. eine Kurve aufgenommen. Darauf wurde der Versuch abgebrochen und am folgenden Tage wieder eine Untersuchung bei 192° C. vorgenommen. Die folgenden Tabellen geben die Ergebnisse der drei Messungen bei 192 C. wieder. Die Tabellen der anderen Messungen wiederzugeben erübrigt sich.

Die Tabelle 1 ist aufgenommen worden nachdem man durch allmähliche Steigerung der Temperatur 192° C. erreicht hatte. Es bedeutet t die Zeit in Minuten, p ist der Druck.

Tabelle 1.

p = 108 mm
t = 192° C

t	i = x mal 10^{-12} Amp.	t	i = x mal 10^{-12} Amp.
1	14.4	20	13.0
5	13.7	24	12.4
8	13.6	27	12.2
10	13.5	30	12.0
14	13.3	32	12.0
17	13.1		

Es wurde darauf die Temperatur auf 293° C. gesteigert. Dann ließ man sie wieder auf 192° C. fallen.

Tabelle 2.

p = 0.8 mm
t = 192° C

t	i = x mal 10^{-12} Amp.	t	i = x mal 10^{-12} Amp
1	3.3	13	2.4
3	2.9	17	2.3
5	2.7	19	2.2
10	2.5	23	2.2

Nachdem die Substanz 24 Stunden im Vakuum bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde die dritte Meßreihe aufgenommen.

Tabelle 3.

p = 1.2 mm
t = 192° C

t	i = x mal 10^{-12} Amp.	t	i = x mal 10^{-12} Amp.
0.5	4.5	10.0	3.2
2.5	3.9	15.0	3.1
4.5	3.6	20.0	3.1
5.5	3.3		

Versuche, die Emissionen durch größere Prozente $CaCO_3$ zu steigern, scheiterten, da die Schmelze nicht klar war. Die Größenordnung der gefundenen Stromstärken ist somit nicht viel größer als bei den Natrium-Borsäure-Gläsern.

Es ist also auf diese Weise nicht gelungen, größere Stromstärken zu erhalten.

Versuche mit Phosphorsäure-Gläsern scheiterten, da sich dieselben nicht ziehen lassen.

Um die Emission zu steigern, wurde die Temperatur erhöht. Bei der ersten Versuchsreihe mit einer Schmelze aus 30% Calciumcarbonat und 70% Borsäure fand ich bei 235° C. keine regelmäßige Emission mehr. Trotzdem steigerte ich die Temperatur weiter. Bei 254° C. erhielt ich wieder eine regelmäßige Emissionskurve. Der Ionenstrom hatte gegenüber den Strömen der ersten Untersuchung, die bei Temperaturen von 123 — 223° C. durchgeführt wurden, eine wesentliche Verstärkung erfahren. Die Form der Kurven war die gleiche. Die Stromstärke war bei 223° C. von der Größenordnung 10^{-10} Amp.; bei 254° C. (Tabelle 4) wurde ein konstanter Strom von $0.982 \cdot 10^{-9}$ Amp. festgestellt.

Tabelle 4.

p = 1.4 mm
t = 254° C

t	i = x mal 10^{-9} Amp.
2	2.1
5	1.5
10	1.2
12	1.1
14	1.0

Eine weitere Messung wurde bei 310° C. (Tabelle 5) durchgeführt, wobei sich eine weitere Verstärkung der Stromstärke herausstellte, die hier konstant 1.25 mal 10^{-6} Amp. betrug.

Tabelle 5.

p = 1.4 mm
t = 310° C

t	i = x mal 10^{-6} Amp.
2	2.5
4	2.1
10	1.7
12	1.5
14	1.3
17	1.3

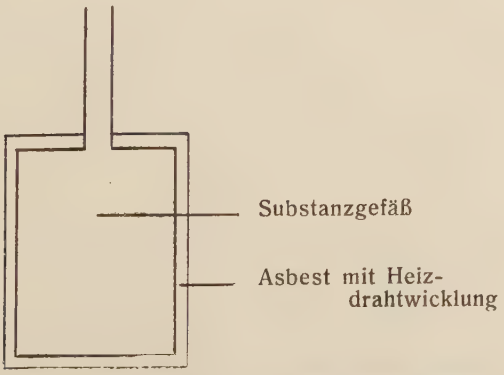
Eine weitere Messung führte ich bei 410° C. durch. Die Emission war unregelmäßig, was meiner Ansicht nach auf Veränderung und Weichwerden der Oberfläche infolge Temperatureinflusses zurückzuführen ist. Die letzte Messung wollte ich bei 500° C. durchführen. Sie scheiterte, da die Substanz bereits zähflüssig von dem Platindraht abschmolz.

Die nicht unbeträchtliche Verstärkung des Innenstromes durch Temperaturerhöhung beruht auf der dadurch größer gewordenen thermischen Bewegung der Moleküle und der daraus folgenden größeren Dissoziation und Emission.

Die Unterbrechung der regelmäßigen Emissionen bei 240° C. führe ich auf Verunreinigung des Calciumcarbonates durch Natriumsalze zurück. Denn Bölling hat bei seiner Natriumborat-Untersuchung die obere Grenze der regelmäßigen Emission mit 240° C. angegeben.

Wenn es mir auch bei dieser Schmelze gelungen ist, verhältnismäßig starke Ströme zu erhalten, so haften der Methode doch viele Mängel an. Einmal ist die Emissionskurve normal, das heißt fällt mit der Zeit, ein anderes Mal ist sie infolge der Aenderung der Oberfläche unregelmäßig, und dieses kann sogar bei verhältnismäßig niederen Temperaturen eintreten. Man weiß also von vornherein nicht, welcher von diesen beiden Fällen sich ereignen wird. Dazukommt, daß diese starken Ströme nur bei dieser einen Schmelze und nicht bei der entsprechenden Natriumschmelze erhalten werden. Es kommt aber darauf an, die Methode so zu gestalten, daß sie für alle Salze angewandt werden kann. Auf folgendem Wege habe ich versucht, dieses Ziel zu erreichen, und zwar analog dem schwarzen Körper. Ein kleines Gefäß aus schwerschmelzbarem Glas (Figur 2), dessen Form und Größe aus der

Figur 2.



Zeichnung hervorgeht, wird mit geglühtem Asbestpapier umge-

ben, dann mit Heizdraht umwickelt, sodaß die einzelnen Wicklungen gut voneinander isoliert sind. Das Ganze wird mit dickem Asbest umgeben, hierauf wieder mit einer Reihe gut isolierter Windungen Heizdraht und wieder mit Asbest. Das Thermoelement wurde durch den Ansatz eingeführt, der Platindraht war durch ein sauberes, schwerschmelzbares Glasröhrchen von dem Platin-Rhodiumdraht isoliert. Gleichzeitig diente das Thermoelement zum Anlegen der Beschleunigungsspannung.

Die Messungen bei 198° C. und 226° C. ergaben noch keine Emission, woraus eindeutig hervorgeht, daß man auf diesem Wege keine günstigen Resultate erzielen kann, denn Bölling fand bei dieser Temperatur schon Ströme von 10^{-14} Amp. Bei 427° C. erhielt ich die ersten schwachen Anzeichen einer Emission. Die Messungen bei 527° C. und 612° C. ergaben keine regelmäßige Emission, sondern nur Stromstöße, die zuweilen eine Stärke von 10^{-12} Amp. erreichten.

Das Gefäß wurde daraufhin geändert, das Ansatzrohr wurde fortgelassen, aber auch diese Apparatur führte nicht zum Ziel. Zwar waren die Ströme regelmäßiger und nach ungefähr 30 Minuten konstant, aber sie waren selbst bei sehr hohen Temperaturen äußerst schwach, z. B. bei 773° C. erst 5.4 mal 10^{-11} Amp. Bei dieser Temperatur emittierte auch schon das Gefäß in der Größenordnung von 10^{-12}.

Darauf habe ich versucht durch Vermehrung der Anzahl der Lockerionen, die Emission zu steigern. Es geschah dies, indem man eine Elektrolysierung (Gleich- und Wechselstrom) durch das Salz leitete und gleichzeitig oder nachher die Emission beobachtete. Es erschien möglich, daß die Ionen bei ihrer Wanderung immer neue und neue Lockerstellen bilden könnten.

Aber eine Beeinflussung war nicht zu beobachten.

Es erklärt sich dies daraus, daß für die Emission nur die Oberfläche, dagegen für die Elektrolyse fast ausschließlich das Innere des Salzes maßgebend ist.

Ich versuchte daher jetzt, die Oberfläche zu beeinflussen. Es geschah dies, indem Funkenentladungen durch den Apparat geschickt wurden.

Ich nahm eine Emissionskurve des Cadmiumjodids, niedergeschlagen auf einen Platindraht nach der Anordnung von G. C. Schmidt, auf und wartete bis die Kurve konstant war. Dann setzte ich das Induktorium 10 Minuten in Betrieb, sodaß in der Zelle eine Funkenentladung vorsichging, die ihren Anfang bzw. ihr Ende bei der zu untersuchenden Substanz nahm. Nach 10 Minuten setzte ich das Induktorium wieder außer Betrieb und maß die Emission.

Nach der Behandlung durch Funkenentladung stellte ich eine Zunahme der Emission fest, die aber mit der Zeit sank und gerade den Endwert erreichte, den die Emission vor der Funkenentladung gehabt hatte. Daraufhin setzte ich das Induktorium nochmals 10 Minuten in Betrieb. Wieder trat ein Steigen der Emission ein, jedoch nicht mehr so stark wie nach der ersten Funkenentladung. Auch diesmal nahm die Emission mit der Zeit ab, und erreichte auch jetzt wieder den Endwert, den die Emission vor den beiden Funkenentladungen gehabt hatte. Die Emission endet also immer bei demselben konstanten Endwert, (Tabelle 6).

Tabelle 6.

$p = 4$ mm

t	$i = x$ mal 10^{-15} Amp.	
2.5	14.0	
5	7.0	
10	7.0	
16		10 min. Funkenentladung
30	49.3	
34	33 8	
40	9 8	
45	7.0	
52		10 min. Funkenentladung
63	30.2	
65	7.0	

Aehnlich verhielten sich Kathodenstrahlen, wie die folgende, mit Bleichlorid aufgenommene Tabelle 7 zeigt.

Tabelle 7.

$p = 0.01$ mm

t	$i = x \cdot 10^{-14}$ Amp.	t	$i = x \cdot 10^{-14}$ Amp.
1,5	2.1	75	2.0
5	0.6	80	2.6
8	0.5	83	2.9
11	0.4	87	2.9
15	0.4	90	3.2
17	2 Minuten aufgelockert	95	3.3
		100	4.2
23	10.3	105	4.3
26	17.8	110	2.6
30	20.0	115	2.5
33	22.9	120	2.5
36	23.6	124	1.3
39	13.3	128	2.3
42	12.3	129	10 Minuten aufgelockert
46	13.3		
48	5 Minuten aufgelockert	142	11.2
		145	16.5
56	13.3	149	18.4
59	21.9	153	25.9
63	10.4	156	23.7
67	3.8	161	21.4
70	1.8	166	22.9

Aus der Tabelle ergibt sich folgendes: Nach Behandlung mit Kathodenstrahlen steigt die Emissionskurve ziemlich regelmäßig an, um nach Erreichung eines Maximums wieder zu fallen. Doch der fallende Teil nähert sich nicht einem Endwert. Nach Erreichen eines Minimums steigt die Kurve wieder bis zu einem Maximum. Dann fällt die Kurve wieder. Es lohnt sich nicht, im Einzelnen die Ursachen des Fallens und Steigens der Kurve zu untersuchen. Sie hängen wahrscheinlich damit zusammen, daß die Kathodenstrahlen auch in's Innere des Salzes eindringen und auch dort chemische Zersetzungen hervorrufen.

Ich habe daraufhin noch versucht, die Stromstärken zu steigern, dadurch, daß ich Wasserdampf in ganz kleinen Mengen auf die Oberfläche des Salzes wirken ließ. Nach den Versuchen von Birkenberg lockert Wasser die Oberfläche und steigert die Emission. Auch diese Versuche führten nicht zum Ziel.

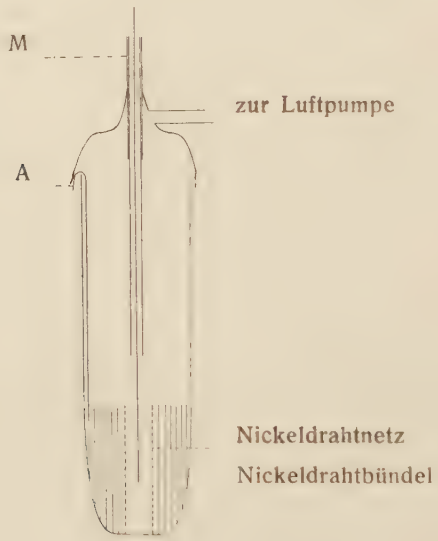
Nach all diesen vergeblichen Versuchen habe ich einen anderen Weg eingeschlagen, nämlich Vergrößerung der Oberfläche des emittierenden Salzes. Da wir es bei der Aussendung von Ionenstrahlen mit Oberflächenvorgän-

gen zu tuen haben — das Innere des Salzes spielt, wie aus den Versuchen von G. C. Schmidt hervorgeht, keine Rolle —, so muß jedes Oberflächenelement die gleiche Stromstärke liefern. Wenn wir daher die Oberflächen beliebig vergrößern, müssen die Ströme auch beliebig gesteigert werden können. Daß tatsächlich durch Aenderung der Oberfläche die Stromstärken sich in beträchtlichem Maße variiren lassen, hat bereits Zentgraf[7] bewiesen. Derselbe hat z. B. die Emission von CdJ_2, das auf einen Platindraht aufgetragen war, untersucht und damit die Emission verglichen in seiner Versuchsanordnung 2, die aus einer großen zylinderförmigen Platinanode bestand, deren Achse die mit dem Elektrometer verbundene drahtförmige Kathode bildete. Das Ganze war in ein evakuiertes Glasrohr gebracht, auf dessen Boden das zu untersuchende Salz lag. Der Vorgang verläuft hier folgendermaßen: von dem verdampfenden Salz schlägt sich etwas auf der Metallanode nieder und von dieser (und wohl auch von der Oberfläche des unten liegenden Salzes) gehen die Ionenstrahlen aus, während bei der Versuchsanordnung 1 die mit Salz bedeckte drahtförmige Anode der Quellpunkt der Ionenstrahlen ist. Die Oberflächen verhalten sich schätzungsweise wie 1:100. Dementsprechend erhielt Zentgraf mit Versuchsanordnung I bei CdJ_2 bei $p = 8 . 10^{-4}$ und $t = 370^0$ C. und 10 Volt 60 Skalenteile Ausschlag, mit Versuchsanordnung II bereits bei der viel niederen Temperatur von 280^0 C. bei demselben Druck und derselben Spannung 300 Skalenteile. Bei Silberchlorid mit Versuchsanordnung I bei $1 . 10^{-4}$ mm Druck, 10 Volt und 375^0 C. 10 Skalenteile und mit Anordnung II bei 330^0 C. 120 Skalenteile Ausschlag. Rechnet man beide Beobachtungen auf dieselbe Temperatur um, so ergibt sich mindestens eine Steigerung um das Hundertfache. Die Stromstärken haben bei dem ersten Verfahren die Größenordnung 10^{-14} bis 10^{-12}, nach dem zweiten also 10^{-12} bis 10^{-10}. Es erschien daher äußerst wahrscheinlich, daß man durch weitere Vergrößerung der Oberfläche unschwer Ströme von beliebiger Größe bekommen würde.

Um dies zu prüfen, wurde in ein unten zugeschmolzenes Glasrohr von 30 cm Länge und 4 cm Durchmesser eine große Anzahl von dünnen Nickeldrähten (Durchmesser 0.5 mm und 10 cm Länge) gebracht. Sie bestanden aus Bündeln von je 10 Drähten, die durch einen Nickeldraht lose zusammengebunden waren. Ein Zylinder aus Nickeldrahtnetz, ebenfalls von der Höhe 10 cm und 1,5 cm Durchmesser, war durch einige umgelegte Reifen versteift. Ringsherum kamen die Bündel und das Ganze wurde zusammengehalten durch einige herumgewickelte Nickeldrähte. An diesen war ein steifer Nickeldraht befestigt, mit dessen Hilfe man das Ganze in das Rohr schieben konnte,

[7]) M. Zentgraf, Ann. d. Phys. 2, 325, (1929)

sodaß der Nickeldrahtzylinder in die Mitte des Rohres kam. An den Nickeldrähten wurde ein dünner Nickeldraht A befestigt und durch die Siegellackkittung nach außen geführt. Er diente zum Anlegen der Spannung. Die Kathode K. bildete ein Nickeldraht, der gerade in die Mitte des Zylinders hineinragte. Er war mit Ausnahme des Teiles, der innerhalb des Zylinders sich befand, durch Glas isoliert. Ein zur Erde abgeleiteter Messingzylinder M. sorgte dafür, daß die Elektrizität nicht direkt von A. durch das Glas zum Galvanometer floß. Das Rohr wurde mit einer Diffusionspumpe evakuiert und im elektrischen Ofen erhitzt. Die Oberfläche der Nickeldrähte betrug 3190 cm^2.



Es wurden zunächst das Rohr und die Nickeldrähte sorgfältig gereinigt und auf 450° C. erhitzt. Ein Strom war im Galvanometer nicht zu beobachten. Darauf wurde die Nickelanode (d. h. der Nickelzylinder mit den Nickelbündeln) herausgenommen und in eine Lösung von Cadmiumjodid, das durch Umkristallisieren gereinigt war, getaucht. Nach dem Trocknen hatte sich eine dünne Schicht von diesem Salz auf der ganzen Oberfläche niedergeschlagen. In den nachfolgenden Tabellen, die einen Auszug aus meinen Messungen wiedergeben, bedeuten t die Zeit in Minuten und i die Stromstärke in Ampere. Die Spannung betrug 4 Volt[1]).

Tabelle 8.

30 gr. CdJ_2 in 300 cbm^3 H_2O

5 mal eingetaucht und jedesmal getrocknet.

$t = 325^0$ C (Temperatur)

t	i
0	0
1	$8.4 \cdot 10^{-9}$
2	9.7
3	10.2
5	11.5
7	12.6
10	14.2
14	15.0
18	15.5
23	17.2
28	13.4
33	9 7

$p = 8 \cdot 10^{-3}$ mm

t	i
38	$9\,2 \cdot 10^{-9}$
43	7 8
53	6.9
68	6.4
88	5.5
103	4.2
143	2.9
173	2.6
193	2,5

Tabelle 9.

45 gr. CdJ_2 in 309 cm^3 H_2O

5 mal getaucht und jedesmal getrocknet.

$T = 325^0$ (Temperatur)

$p = 9 : 10^{-3}$

t	i
0	0
1	$40.2 \cdot 10^{-9}$
2	49.2
3	55 3
4	57.3
5	44.2
6	30.5
7	26.7
8	22.4
9	10.7

t	i
10	$10.2 \cdot 10^{-9}$
15	8.8
20	7 2
25	6.8
30	6.45
60	6.2
70	5.7
80	5.1
90	4.2
100	3 2

Tabelle 10.

60 gr. CdJ_2 in 300 cm^3 H_2O

$T = 350°$ (Temperatur) $p = 7.10^{-3}$

t	i	t	i
0	$22.6 \cdot 10^{-8}$	9	$7.4 \cdot 10^{-8}$
1	17.6	11	5.9
2	16.6	13	3.2
3	14.8	18	2.2
4	13.00	23	1.7
5	11.8	28	1.5
7	10.5		

Tabelle 11.

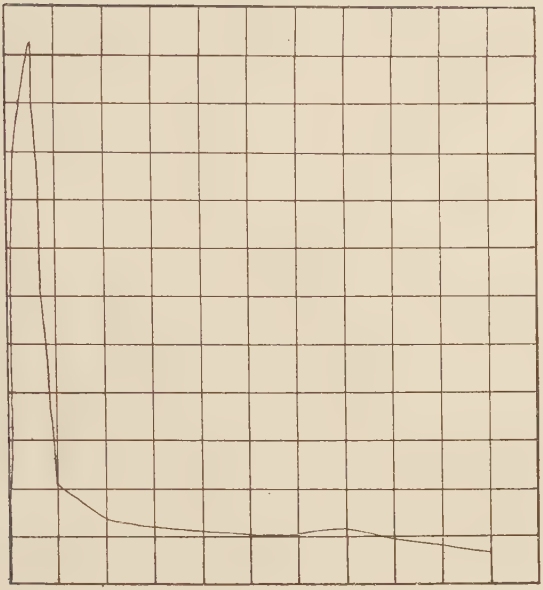
60 gr. CdJ_2 3 gr. CdJ_2 frei in der Röhre

$T = 400°$ (Temperatur) $p = 8.5 \cdot 10^{-3}$

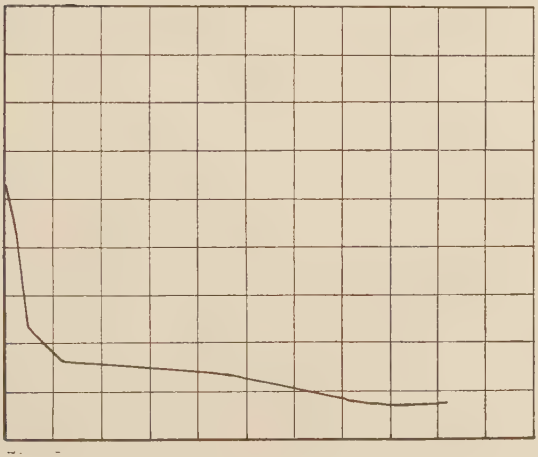
t	i	t	i
0	$62.0 \cdot 10^{-8}$	21	$13.4 \cdot 10^{-8}$
1	53.8	26	12.0
3	23.0	31	10.4
6	16.7	36	9.3
11	14.9	41	8.4
16	14.7	46	7.8

Die Figur 5 und 6 gibt die Tabellen 9 bis 11 wieder. Bei den Reihen der Tabellen 8 und 9 nimmt die Stromstärke anfangs zu, erreicht ein Maximum, um darauf schnell, nachher ganz langsam zu fallen. Bei den Reihen der Tabellen 10 und 11 fällt die Kurve von einem Maximum, um nach einer gewissen Zeit konstant zu werden. Das Steigen führe ich wie Birkenberg auf das okkludierte Wasser zurück, das Lockerstellen bildet und die Emission steigert. Je mehr dieses ausgetrieben wird,

Figur 5



Figur 6



umso mehr fällt die Emission bis schließlich nur der Zustand, der infolge der thermischen Dissoziation konstanten, reversiblen Emission erreicht wird. Bei den letzten beiden Reihen ist durch die vorhergegangene Erhitzung das Wasser zum Teil ausgetrie-

ben. Es diffundiert Wasser aus dem Innern, bildet auf der Oberfläche Lockerstellen, und darum ist die Emission anfangs stark. Sobald aber das Salz völlig wasserfrei ist, ist die Stromstärke kleiner aber konstant. Die Versuche beweisen schlagend, daß es sich bei diesen Ionenstrahlen um Oberflächenvorgänge handelt.

Resultate.

Es wird versucht, auf mannigfache Weise die Ströme der Ionenstrahlen zu steigern. Die meisten Versuche führten nicht zum Ziele. Durch Vergrößerung der Oberfläche des erhitzten Salzes gelang es aber in einfacher Weise Ströme von der Größenordnung 10^{-7} zu erhalten. Es ist so gut wie sicher, daß man durch genügende Vergrößerung der Oberfläche die Ströme beliebig steigern kann.

Meine Untersuchungen habe ich mit Unterstützung der Helmholtz-Gesellschaft durchgeführt. Für die Bewilligung von Mitteln spreche ich ihr meinen Dank aus.

Herrn Geheimrat Professor Dr. G. C. Schmidt, meinem hochverehrten Lehrer, danke ich an dieser Stelle besonders für seine freundliche Unterstützung und tatkräftige Hilfe.

Lebenslauf.

Als Sohn des Kaufmannes Karl Walz und seiner Ehefrau Maria geborene Sechtem wurde ich am 4. Mai 1910 in Speier am Rhein geboren. Mit dem 6. Lebensjahr ging ich auf die Rektoratschule in Ahaus und bestand am 12. März 1929 das Abiturientenexamen am staatl. hum. Gymnasium zu Coesfeld. Dann studierte ich 3 Semester in Göttingen und 6 Semester in Münster i. Westf. Physik, Chemie und Mathematik. Im Herbst 1931 ließ ich mir von Herrn Geheimrat Prof. Dr. G. C. Schmidt die Doktorarbeit geben, die ich Mitte Juli 1932 beendete.